

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-129929

(43) 公開日 平成9年(1997)5月16日

(51) Int. Cl. °	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H01L 33/00			H01L 33/00	C
21/205			21/205	
H01S 3/18			H01S 3/18	

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全8頁)

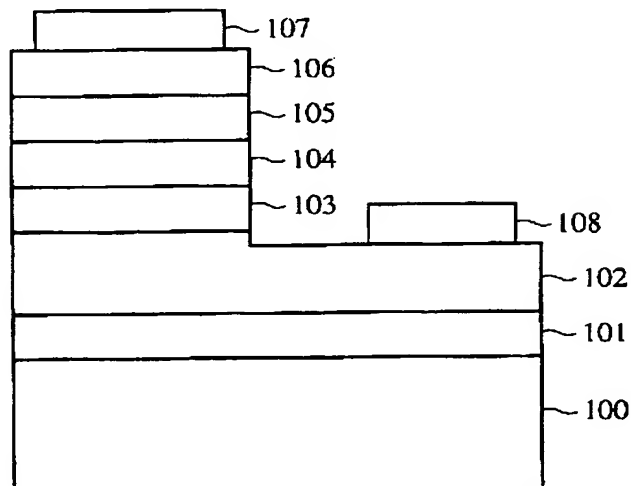
(21) 出願番号	特願平8-230679	(71) 出願人	000003078 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(22) 出願日	平成8年(1996)8月30日	(72) 発明者	新田 康一 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会 社東芝川崎事業所内
(31) 優先権主張番号	特願平7-223993	(72) 発明者	藤本 英俊 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会 社東芝研究開発センター内
(32) 優先日	平7(1995)8月31日	(72) 発明者	石川 正行 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会 社東芝川崎事業所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 三好 秀和 (外3名)

(54) 【発明の名称】 青色発光素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 製造工程の短縮された窒化ガリウム系青色発光素子及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 第1の導電型の不純物が添加された第1の窒化ガリウム系半導体層と、実質的に真正な窒化ガリウム系半導体活性層と、前記第1の導電型とは反対の第2の導電型の不純物が添加された第2の窒化ガリウム系半導体層が積層され、前記第1及び第2の窒化ガリウム系半導体層及び前記窒化ガリウム系半導体活性層は、熱CVDで形成された後不活性ガス中で自然放冷される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 第 1 の導電型の不純物が添加された第 1 の窒化ガリウム系半導体層と、実質的に真正な窒化ガリウム系半導体活性層と、前記第 1 の導電型とは反対の第 2 の導電型の不純物が添加された第 2 の窒化ガリウム系半導体層が積層され、前記第 1 及び第 2 の窒化ガリウム系半導体層及び前記窒化ガリウム系半導体活性層は、熱 CVD で形成された後不活性ガス中で自然放冷され、添加された不純物の 7 % 以上が活性化されていることを特徴とする青色発光素子。

【請求項 2】 前記第 1 及び第 2 の窒化ガリウム系半導体層及び前記窒化ガリウム系半導体活性層は、サファイヤ基板上に形成されていることを特徴とする請求項 1 記載の青色発光素子。

【請求項 3】 前記サファイヤ基板と前記第 1 の窒化ガリウム系半導体層間には、第 1 の導電型を持つ窒化ガリウム系半導体バッファ層が形成されていることを特徴とする請求項 1 記載の青色発光素子。

【請求項 4】 第 1 の導電型の不純物が添加された第 1 の窒化ガリウム系半導体層と、実質的に真正な窒化ガリウム系半導体活性層と、前記第 1 の導電型とは反対の第 2 の導電型の不純物が添加された第 2 の窒化ガリウム系半導体層とを、真空チャンバ内で形成した後、不活性ガス中で自然放冷することを特徴とする青色発光素子の製造方法。

【請求項 5】 基板を真空チャンバ内に入れる段階と、基板温度を 1 0 0 0 乃至 1 4 0 0 °C に加熱し窒化ガリウム系半導体バッファ層を形成する段階と、前記窒化ガリウム系半導体バッファ層の形成が終わった後に基板温度を 5 0 °C 乃至 2 0 0 °C だけ下げ不純物を添加した窒化ガリウム系半導体からなる N 型コンタクト層及び N 型クラッド層を形成する段階と、温度を更に 3 0 0 °C から 6 0 0 °C だけ下げ窒化ガリウム系半導体からなる活性層を形成する段階と、基板温度を 1 0 0 0 乃至 1 4 0 0 °C に加熱し、P 型クラッド層及び P 型コンタクト層を形成する段階と、真空チャンバ内部の反応ガスを不活性ガスで置き換える段階と、前記真空チャンバが不活性ガスで満たされた後、内部の圧力を 6 0 0 乃至 9 0 0 T o r r 例えば 7 6 0 T o r r に調整する段階と、そのままの状態

で、2 時間から 3 時間程度放置して基板温度を、室温まで自然冷却する段階とからなる青色発光素子の製造方法。

【請求項 6】 前記不活性ガスは、窒素又は He、Ar であることを特徴とする青色発光素子の製造方法。

【請求項 7】 サファイヤ基板上に、Ga N からなるバッファ層と、第 1 の導電型の  $\text{In}(x)\text{Al}(y)\text{Ga}(z)$  N 半導体層 ( $x + y + z \leq 1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ ) と、第 1 導電型の  $\text{In}(x)\text{Al}(y)\text{Ga}(z)$  N 半導体層 ( $x + y + z \leq 1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ ) からなる活性層

と、第 2 の導電型の  $\text{In}(x)\text{Al}(y)\text{Ga}(z)$  N 半導体層 ( $x + y + z \leq 1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ ) とを具備した青色発光素子の製造方法において、P 型  $\text{In}(x)\text{Al}(y)\text{Ga}(z)$  N 半導体層 ( $x + y + z \leq 1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ ) を形成する工程が、キャリアガスが実質的に不活性ガスであり、原料ガスが有機金属ガスとアンモニアガスとを用いた成長工程と、成長後ただちに不活性ガス中で自然冷却する工程とからなることを特徴とする青色

10 発光素子の製造方法。

【請求項 8】 上記請求項 7 において、P 型不純物の活性化率が 7 % 以上であることを特徴とする青色発光素子の製造方法。

【請求項 9】 サファイヤ基板上に  $\text{Al}(a)\text{Ga}(b)\text{N}$  ( $a + b \leq 1$ 、 $0 \leq a \leq 1$ ) からなるバッファ層と、第 1 導電型の  $\text{In}(x)\text{Al}(y)\text{Ga}(z)$  N 半導体層 ( $x + y + z \leq 1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ ) と、第 1 導電型の  $\text{In}(x)\text{Al}(y)\text{Ga}(z)$  N 半導体層 ( $x + y + z \leq 1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ ) からなる活性層と、第 2 の導電型の  $\text{In}(x)\text{Al}(y)\text{Ga}(z)$  N 半導体層 ( $x + y + z \leq 1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ ) と、を具備した青色発光素子の製造方法において、P 型  $\text{In}(x)\text{Al}(y)\text{Ga}(z)$  N 半導体層 ( $x + y + z \leq 1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ ) を形成する工程が、キャリアガスが実質的に不活性ガスであり、原料ガスが有機金属ガスとアンモニアガスとを用いた成長工程と、成長後ただちに不活性ガス中で自然冷却する工程と、室温降温後、再度 4 0 0 °C 以上の温度で熱処理する工程とを含むことを特徴とする青色発光素子の製造方法。

【請求項 10】 上記請求項 7 において、自然冷却工程中の一部にアンモニアガスを同時に流しておくことを特徴とする青色発光素子の製造方法。

【請求項 11】 上記請求項 10 において、自然冷却工程中の一部が、成長温度から 3 5 0 °C ~ 6 0 0 °C の温度までであることを特徴とする青色発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 この発明は、窒化ガリウム系化合物半導体を用いた青色発光素子及びその製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 近年、Ga N、In Ga N、Ga Al N といった、窒化ガリウム系化合物半導体が、青色発光ダイオード (LED) や青色レーザーダイオード (LD) の材料として、注目されている。この化合物半導体を使うことによって、これまで困難であった十分な強度の青色光を発することが可能となってきた。

【0 0 0 3】 窒化ガリウム系化合物半導体を使った青色

発光素子としては、例えば、特開平 4 - 3 2 1 2 8 0 の他に幾つか提案されている。図 7 に、このような従来の LED の基本構造を示す。すなわち、青色発光素子 2 は、サファイヤ基板 2 0 0 の上にバッファ層 2 0 1 を介して積層された N 型 GaN 半導体層 2 0 2、P 型 GaN 半導体層 2 0 3 からなっている。これら N 型 GaN 半導体層 2 0 2、P 型 GaN 半導体層 2 0 3 間の空乏層に、キャリアを注入することによって発光を行うことができる。

【0004】このような青色発光素子を製造するには、先ず CVD 等でサファイヤ基板を結晶成長させ、その上に各層を形成する窒化ガリウムの半導体を積層していく。その後、適当な大きさに切り分けて個々のチップを分離する。最後に、そのチップをワイヤーフレームに接続し、必要な配線を行って製品にする。

【0005】一方、不活性ガス中での自然冷却工程は、特開平 8 - 1 2 5 2 2 2 号公報に記述がある。しかしながら、本公報に記載されているような室温までの雰囲気の不活性ガスに置換するためには、公報に記載されているとおり反応管中を高温状態のまま真空中に排気しなければならない。このような工程では、基板が成長が生じる程度的高温であるため、排気の際に成長した結晶が再蒸発してしまい、成長した結晶が残らない、あるいは結晶の膜厚が減少してしまうという問題点があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】このような従来の窒化ガリウム系青色発光素子では、半導体に導入した不純物は積層しただけでは、十分に活性化されていない。従って、後工程として、熱アニールを行う必要があった。

【0007】このような熱アニール工程を設けることは、工程数や処理時間を増加させるだけでなく、600℃以上という高温に窒化ガリウム半導体を長時間晒すことになるので、結晶からの窒素の抜けや、表面モホロジーの悪化につながる。従って、窒素の抜けによる半導体特性の変化や、表面モホロジーの悪化によって、青色発光特性や歩留まりの向上が困難となっている。

【0008】従って、本発明の目的は、製造工程の少ない窒化ガリウム系青色発光素子及びその製造方法を提供することである。

【0009】本発明の他の目的は、歩留まりのよい窒化ガリウム系青色発光素子及びその製造方法を提供することである。

【0010】本発明の更に他の目的は、量産に適した窒化ガリウム系青色発光素子及びその製造方法を提供することである。

【0011】本発明の更に他の目的は、発光強度が大きく消費電力の小さい窒化ガリウム系青色発光素子及びその製造方法を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成する為

に、本発明による青色発光素子は、第 1 の導電型の不純物が添加された第 1 の窒化ガリウム系半導体層と、実質的に真正な窒化ガリウム系半導体活性層と、前記第 1 の導電型とは反対の第 2 の導電型の不純物が添加された第 2 の窒化ガリウム系半導体層が積層されている。そして、前記第 1 及び第 2 の窒化ガリウム系半導体層及び前記窒化ガリウム系半導体活性層は、熱 CVD で形成された後不活性ガス中で自然放冷され、添加された不純物の 7% 以上が活性化されている。

【0013】又、本発明による青色発光素子の製造方法によれば、第 1 の導電型の不純物が添加された第 1 の窒化ガリウム系半導体層と、実質的に真正な窒化ガリウム系半導体活性層と、前記第 1 の導電型とは反対の第 2 の導電型の不純物が添加された第 2 の窒化ガリウム系半導体層とを、真空チャンバ内で熱 CVD で形成した後、不活性ガス中で自然放冷される。

【0014】以上のような構成により、本発明によれば、熱アニール工程を必要とせず、製造工程が簡略され、歩留まりが向上する。又、本発明によれば、発光強度が大きく消費電力の小さい窒化ガリウム系化合物半導体青色発光素子を実現する。

【0015】

【発明の実施の形態】図 1 を参照して、本発明による窒化ガリウム系化合物半導体青色発光ダイオードの製造方法を説明する。

【0016】窒化ガリウム系化合物半導体青色発光ダイオード 1 は、サファイヤ基板 1 0 0 の上に、窒化ガリウム系半導体バッファ層 1 0 1、窒化ガリウム系 N 型半導体コンタクト層 1 0 2 が形成され、その上に、窒化ガリウム系 N 型半導体クラッド層 1 0 3、窒化ガリウム系半導体活性層 1 0 4、窒化ガリウム系 P 型半導体クラッド層 1 0 5、窒化ガリウム系 P 型半導体コンタクト層 1 0 6 及び窒化ガリウム系 N 型半導体コンタクト層 1 0 2 に接続した電極 1 0 8 と窒化ガリウム系 P 型半導体クラッド層 1 0 5 に接続した電極 1 0 7 が形成されている。

【0017】本発明では、窒化ガリウム系半導体として、InAlGaN 化合物半導体を用いた。これは、その組成を調整することで、広範囲の青色発光を実現することができる。以下に具体的な組成の例を記載する。ここでは、InAlGaN 化合物半導体の各成分比を表すために、 $\text{In}(x)\text{Al}(y)\text{Ga}(1-x-y)\text{N}$  という表記を使う。ここで、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$  と、 $x + y \leq 1$  が満たされている。

【0018】窒化ガリウム系 N 型半導体バッファ層 1 0 1 は、窒化ガリウム系半導体コンタクト層 1 0 2 と、サファイヤ基板 1 0 0 との格子間の不整合を緩和するものである。 $\text{In}(x)\text{Al}(y)\text{Ga}(1-x-y)\text{N}$  の各パラメータの値は、例えば、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$  好ましくは、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$  に選ばれる。

【0019】窒化ガリウム系 N 型半導体コンタクト層 1

02は、電極108へのコンタクト面を設けるためのものである。 $\text{In}(x)\text{Al}(y)\text{Ga}(1-x-y)\text{N}$ の各パラメータの値は、窒化ガリウム系N型半導体コンタクト層102の場合、例えば、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$  好ましくは、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0 \leq y \leq 0.3$  に選ばれる。やはり、N型とするために、シリコンやセレンといった不純物が添加されているが、その不純物濃度は、 $6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ である。

【0020】窒化ガリウム系N型半導体クラッド層103は、発光領域を形成するPIN接合のN側を構成する。 $\text{In}(x)\text{Al}(y)\text{Ga}(1-x-y)\text{N}$ の各パラメータの値は、発光させたい波長によって適宜調整されるが、例えば、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$  好ましくは、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.1 \leq y \leq 1$  に選ばれる。又、やはり、N型とするために、シリコンやセレンといった不純物が添加されているが、その不純物濃度は、 $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ である。

【0021】窒化ガリウム系半導体活性層104は、発光領域の中心となる領域を形成する実質的に真正半導体の層である。 $\text{In}(x)\text{Al}(y)\text{Ga}(1-x-y)\text{N}$ の各パラメータの値は、発光させたい波長によって適宜調整されるが、例えば、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$  好ましくは、 $0 \leq x \leq 0.6$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ に選ばれる。

【0022】窒化ガリウム系P型半導体クラッド層105は、発光領域を形成するPIN接合のP側を構成する。 $\text{In}(x)\text{Al}(y)\text{Ga}(1-x-y)\text{N}$ の各パラメータの値は、窒化ガリウム系N型半導体クラッド層103及び窒化ガリウム系半導体活性層104との関係で、発光させたい波長によって適宜調整されるが、例えば、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$  好ましくは、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.1 \leq y \leq 1.0$  に選ばれる。又、P型とするために、マグネシウム、ベリリウム、亜鉛といった不純物が添加されている。不純物濃度は、 $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ である。

【0023】窒化ガリウム系P型半導体コンタクト層106は、電極107へのコンタクト面を設けるためのものである。 $\text{In}(x)\text{Al}(y)\text{Ga}(1-x-y)\text{N}$ の各パラメータの値は、窒化ガリウム系N型半導体コンタクト層102の場合、例えば、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$  好ましくは、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0 \leq y \leq 0.3$  に選ばれる。又、P型とするために、やはりマグネシウム、ベリリウム、亜鉛といった不純物が添加されている。不純物濃度は、 $8 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ である。

【0024】電極107は、窒化ガリウム系半導体活性層104の発光にたいして透明な電極である。具体的には、ITO（インジウム・チン・オキサイド）のような金属と酸素の化合物から形成されるが、Al、Ni等の金属を十分薄く形成してもよい。

【0025】電極108は、もう一方の電極であるが、特に透明である必要はない。例えば、Ti、Al、Ni等の金属で形成してもよい。

【0026】以上の設定では、 $\text{In}(x)\text{Al}(y)\text{Ga}(1-x-y)\text{N}$ の各パラメータの値は、窒化ガリウム系N型半導体クラッド層103及び窒化ガリウム系P型半導体クラッド層105のバンドギャップが、窒化ガリウム系半導体活性層104のバンドギャップよりも大きくなるよう決められている。このようにすることによって、窒化ガリウム系半導体活性層104へ注入されるキャリアの量を多くし、発光強度を更に向上させることができる。

【0027】これらの窒化ガリウム系半導体の積層体は、サファイヤ基板の上に熱CVD等で形成される。図2に、CVD装置の概略を示す。この装置は、真空チャンバ20と、その中に設けられた基板ホルダ21と、反応ガス導入管22と、排気管23と、基板ホルダ21に置かれた基板を加熱する高周波コイル（図不示）とからなっている。

【0028】まず、基板ホルダ21にサファイヤ基板100を載置し、真空チャンバ20内を760から1 Torrまで排気する。その後、高周波加熱を開始すると共に、有機金属を含む反応ガスを導入する。反応ガスとしては、例えば、 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 、及び $\text{NH}_3$ で、水素や窒素等からなるキャリアガスと共に導入される。反応圧力は、約760 Torrである。

【0029】このようにして、窒化ガリウム系半導体の形成が行われる。その際、反応ガスの夫々の成分比率を切り替えて、各層の成分比を調節する。又、不純物を添加するために、適宜 $\text{SiH}_4$ や $\text{CP}_2\text{Mg}$ 等を導入する。

【0030】図3を参照して、窒化ガリウム系半導体を形成する際の、真空チャンバ20内の温度変化を説明する。まず、基板温度を、1000乃至1400℃例えば1200℃に上げて、窒化ガリウム系半導体バッファ層を形成する。その後、温度を50℃乃至200℃分、即ち800乃至1200℃迄下げる。例えば1200℃の場合、1100℃まで下げて、適当な不純物を添加したN型コンタクト層やN型クラッド層を形成する。活性層の形成では、温度を更に300℃から600℃分下げる。即ち、1100℃の場合、そこから例えば600℃から900℃まで下げる。最後に、基板温度を再び最初の温度、例えば1100℃に上げて、P型クラッド層やP型コンタクト層を形成して必要な積層体が完成する。

【0031】本発明では、この後、真空チャンバ20内部の反応ガスを、不活性ガスで完全に置き換える。不活性ガスとしては、窒素を用いるのが好ましいが、He、Ar等他の不活性ガスを用いてもよい。

【0032】真空チャンバ20が不活性ガスで満たされた後、内部の圧力を600乃至900 Torr例えば760 Torrに調整し、そのままの状態、2時間から3時間程度放置する。すると、基板温度が、室温のレベル（例えば約25℃）まで下がるので、サファイヤ基板を真空チャンバ20から取り出す。

【0033】 以上のように真空チャンバ20から取り出されたサファイヤ基板は、そのままダイヤモンドカッターで、適当な大きさに切り分けて多数のチップを得る。そのチップで、青色発光素子を作成すると、十分な強度の発光が見られるので、後処理としての熱アニールが不要であることが分かる。

【0034】 本発明では、真空チャンバ20から取り出されたサファイヤ基板に、後処理としての熱アニールを行なう必要がなく工程が簡略化され、製造にかかわる時間も短縮される。しかし、形成された素子自体も、従来10に比較して発光強度が大きくなる傾向がある。

【0035】 この理由は、次のように考えられる。すなわち、従来の方法では、不純物を活性化するために、熱アニールを行っているが、実測してみると実際に活性化されるのは、添加された不純物の約1%に過ぎないことが分かっている。残りの99%は無駄になるだけでなく、格子欠陥を作り、キャリアのトラップ中心となってしまう。従って、注入されたキャリアのかなりの部分は、そこに捕獲されてしまい、有効な発光を行なうことができない。

【0036】 これに対して、本発明のような方法では、実測してみると実際に活性化されるのは、添加された不純物の少なくとも7%以上、通常は約10%あり、キャリア自体の量が非常に多い。更に、抵抗も減るので、低消費電力の素子可以实现できる。

【0037】 図4は本発明の別の実施形態である発光ダイオード500の構造断面図である。この構造断面図を用いながら、発光ダイオード500の製造方法を順に説明する。

【0038】 まず、有機洗浄および酸洗浄をほどこした30c面を主面としたサファイヤ基板501をMOCVD装置内の加熱可能なサセプタ上に載置する。この場合の加熱方法は、抵抗体ヒーターによってもよいし、誘導加熱による方法も可能である。

【0039】 このサファイヤ基板501に水素を10L/分流しながら、1100℃、10分程度の熱処理を加え、基板表面の加工ダメージおよび酸化物を除去した。

【0040】 次に、温度を550℃まで低下させて、水素を15L/分、窒素を5L/分、アンモニアを10L/分、TMG（トリメチルガリウム）を25cc/分で404分間供給して、厚さ30nmのGaNバッファ層502を形成した。

【0041】 次に、TMGの供給を停止し、50℃/分以下の速度で1100℃まで昇温した。この時の昇温速度が50℃より大きいと、バッファ層502の表面があれ、単結晶層の表面に凸凹が生じる。

【0042】 次に、温度を1100℃で保持し、水素を15L/分、窒素を5L/分、アンモニアを10L/分、TMGを100cc/分で60分間供給して、窒化ガリウム系単結晶半導体（GaN）のバッファ層50350

を厚さ1.8μmで成長した。

【0043】 次に、温度を1100℃で保持したまま、原料ガスにシランガス10cc/分を加えてさらに130分間供給して、N型GaNコンタクト兼注入層504を厚さ4μmで形成した。

【0044】 次に、TMG、シランガスおよび水素の供給を停止して780℃まで降温した。

【0045】 次に、温度を780℃で保持したまま、窒素を20L/分、水素を100cc/分、アンモニアを10L/分、TMGを12cc/分、TMI（トリメチルインジウム）を150cc/分、シランガスを3cc/分、DMZ（ジメチルジシラン）を20cc/分で6分間供給して、厚さ0.2μmの発光層であるInGaN半導体活性層505を形成した。

【0046】 次に、窒素を20L/分、水素を100cc/分、アンモニアを10L/分流しながら、1100℃まで昇温した。

【0047】 次に、温度を1100℃で保持し、窒素を20L/分、水素を150cc/分、アンモニアを10L/分、TMGを100cc/分、Cp2Mg（シクロペンタジエニルマグネシウム）を50cc/分で10分間流しながら、厚さ0.3μmのP型GaNコンタクト兼注入層506を形成した。

【0048】 本実施例においてはP型層は1層としたが、コンタクト層と注入層とを分離することも可能である。この場合は、コンタクト層をGaN、注入層をAlGaNとし、キャリア濃度を注入層よりもコンタクト層の方を高くすることが望ましい。

【0049】 次に、供給ガスを窒素30L/分に切り換えて室温まで降温した。このような成長の結果、P型GaN層中ではMg濃度 $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ に対して、活性化率8%を示した。この場合の活性化率とは、アクセプタ濃度をMg濃度で規格化したもので定義するものとする。一方、降温時の雰囲気温度を400℃までの範囲で窒素20L/分、アンモニアを10L/分、400℃から室温までを窒素のみ30L/分で行なっても、活性化率は7%以上を維持することができた。

【0050】 一般に窒化ガリウム系半導体には窒素抜けの問題があるが、その防止には窒素そのものよりも窒素イオンを生成することの出来る化合物の方が効果がある。その意味で、窒素に加えアンモニアを導入する意味がある。しかし、アンモニアが多すぎると、もう1つの要素である水素の影響が出てきて好ましくない。実験的には、窒素2に対してアンモニア1の割合程度が良いことが分かっている。

【0051】 このようにして形成した層構造について、750℃、1分の熱処理を施すことにより、P型層506のキャリア濃度をさらに増加させることができ、 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ のP型結晶を実現することができた。

【0052】 次に、以上のようにして形成した層構造

を、 $\text{SiO}_2$  などでバターニングし、 $\text{Cl}_2$  や、これに  $\text{BCl}_3$  を加えたガスなどを用いて、反応性イオンエッチング (RIE) 法で一部を N 型  $\text{GaN}$  層 504 が表面に現われるまでエッチングした。

【0053】次に、P 型層 506 に対する電極として、 $\text{Ni}$  を 20 nm、金を 400 nm (図中 510)、周知の真空蒸着法やスパッタ法などを用いて形成した。また、N 型層 504 に対する電極として  $\text{Ti}$  を 20 nm、金を 400 nm (図中 511) を形成した。P 型層への電極としては、 $\text{Ni}/\text{Au}$  の積層構造のほかに、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{In}$  の単層、あるいは  $\text{Ni}$  や  $\text{Au}$  を含めた積層構造、合金でも可能である。N 型層への電極としては、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Au}$  のほかに、 $\text{Al}$ 、 $\text{In}$  の単層、あるいは  $\text{Ti}$  や  $\text{Au}$  を含めた積層構造や合金も可能である。

【0054】次に、P 型電極 510 上に  $\text{SiO}_2$  などの保護膜を形成し、素子の形成が完成した。

【0055】本実施例では、発光ダイオードについて説明したが、本発明の主旨は P 型層の製造工程であるので、主旨を逸脱しない限り、 $\text{GaN}$  系を用いた半導体レーザでも可能である。

【0056】図 5 を参照して、このような半導体レーザを利用した青色発光素子の構造の例を説明する。

【0057】図 5 に示すようにサファイヤ基板 701 の上に、窒化ガリウム系半導体バッファ層 702、窒化ガリウム系 N 型半導体コンタクト層 703、窒化ガリウム系 N 型半導体層 704、窒化ガリウム系 N 型半導体クラッド層 705、窒化ガリウム系半導体活性層 706、窒化ガリウム系 P 型半導体クラッド層 707、窒化ガリウム系 P 型半導体層 708、窒化ガリウム系 P 型半導体層 709、窒化ガリウム系 P 型半導体コンタクト層 710 が積層されている。

【0058】ここでも図 4 の例と同様に、反応性イオンエッチング法で一部を窒化ガリウム系 N 型半導体コンタクト層 703 が表面に現われるまでエッチングし、露出した表面に下から  $\text{Ti}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Au}$  の順序で積層して N 型電極を形成した。その場合の厚みは、夫々 200  $\mu\text{m}$ 、4000 Å、200  $\mu\text{m}$ 、1  $\mu\text{m}$  である。又、窒化ガリウム系 P 型半導体コンタクト層 710 の上には、 $\text{SiO}_2$  膜を介して P 型電極 711 を、下から  $\text{Pt}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Ti}$  の順序で積層して形成した。その場合の厚みは、夫々 200  $\mu\text{m}$ 、4000 Å、200  $\mu\text{m}$ 、1  $\mu\text{m}$  である。P 型電極 711 は、下から  $\text{Pd}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Ti}$  を、この順序で積層して形成してもよい。その場合の厚みは、夫々 200  $\mu\text{m}$ 、4000 Å、200  $\mu\text{m}$ 、1  $\mu\text{m}$  である。

【0059】窒化ガリウム系半導体活性層 706 に用いる窒化ガリウム系半導体としては、量子井戸構造の  $\text{In}(x)\text{Ga}(1-x)\text{N}$  化合物半導体を用いている。その組成は、 $x = 0.05$ 、 $y = 0.95$  のものを 25 Å の厚みに、又、 $x = 0.20$ 、 $y = 0.80$  のものを 25 Å の厚みに夫々交互に

20 周期ほど積層し、多層の量子井戸を形成している。

【0060】その他の窒化ガリウム系半導体層は  $\text{GaN}$  を基本としており、厚みは例えばサファイヤ基板 701 が 70  $\mu\text{m}$ 、窒化ガリウム系半導体バッファ層 702 が 500 Å、窒化ガリウム系 N 型半導体コンタクト層 703 が 4  $\mu\text{m}$ 、窒化ガリウム系 N 型半導体層 704 が 0.3  $\mu\text{m}$ 、窒化ガリウム系 N 型半導体クラッド層 705 が 0.2  $\mu\text{m}$ 、窒化ガリウム系 P 型半導体クラッド層 707 が 0.2  $\mu\text{m}$ 、窒化ガリウム系 P 型半導体層 708 が 0.3  $\mu\text{m}$ 、窒化ガリウム系 P 型半導体層 709 が 0.9  $\mu\text{m}$ 、窒化ガリウム系 P 型半導体コンタクト層 710 が 0.1  $\mu\text{m}$  である。

【0061】又、不純物濃度は、例えば、窒化ガリウム系 N 型半導体コンタクト層 703 が  $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、窒化ガリウム系 N 型半導体層 704 が  $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、窒化ガリウム系 N 型半導体クラッド層 705 が  $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、窒化ガリウム系 P 型半導体クラッド層 707 が  $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、窒化ガリウム系 P 型半導体層 708 が  $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、窒化ガリウム系 P 型半導体層 709 が  $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、窒化ガリウム系 P 型半導体コンタクト層 710 が  $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  である。

【0062】又、窒化ガリウム系 P 型半導体層 708 まで積層した段階で、窒化ガリウム系 N 型半導体コンタクト層 703 まで反応性イオンエッチング法でエッチングし、 $\text{Zn}$  で高抵抗とした  $\text{GaN}$  層をエッチングした部分に埋めこんで、共鳴部分を限定しても良い。その様な構造を図 6 に示す。ここで高抵抗  $\text{GaN}$  層 800 には、 $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  の  $\text{Zn}$  が導入されている。

【0063】

【発明の効果】従って、本発明による窒化ガリウム系化合物半導体青色発光素子では、製造工程が簡略され、歩留まりが向上する。

【0064】又、本発明よれば、発光強度が大きく消費電力の小さい窒化ガリウム系化合物半導体青色発光素子の実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明による窒化ガリウム系化合物半導体青色発光ダイオードの半導体チップの層構造を示す断面図。

【図 2】本発明による窒化ガリウム系化合物半導体青色発光ダイオードの半導体チップの層構造を形成する CVD 装置を示す概略図。

【図 3】本発明による窒化ガリウム系化合物半導体青色発光ダイオードの製造工程における温度変化を示す図。

【図 4】本発明による窒化ガリウム系化合物半導体青色発光ダイオードの別の例を示す図。

【図 5】本発明による窒化ガリウム系化合物半導体青色発光ダイオードの半導体レーザを利用した例を示す図。

【図 6】本発明による窒化ガリウム系化合物半導体青色発光ダイオードの半導体レーザを利用した別の例を示す図。

11

12

す図。

【図 7】窒化ガリウム系化合物半導体青色発光ダイオードの半導体チップの層構造の従来例を示す断面図。

【符号の説明】

- 1、2 窒化ガリウム系化合物半導体青色発光ダイオードの半導体チップ  
 20 真空チャンバ  
 21 ホルダ  
 22 反応ガス導入管  
 23 排気管  
 100、200、501、701 サファイヤ基板

101、201、702 窒化ガリウム系N型半導体バッファ層

102、504、703 窒化ガリウム系N型半導体コンタクト層

103、202 窒化ガリウム系N型半導体層

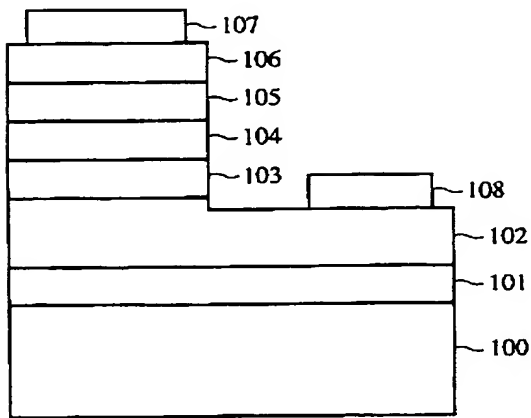
104、505、706 窒化ガリウム系半導体活性層

105、203 窒化ガリウム系P型半導体層

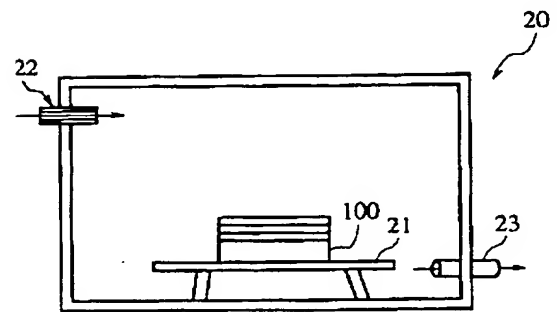
106、710 窒化ガリウム系P型半導体コンタクト層

10 107、108、204、205、512 電極

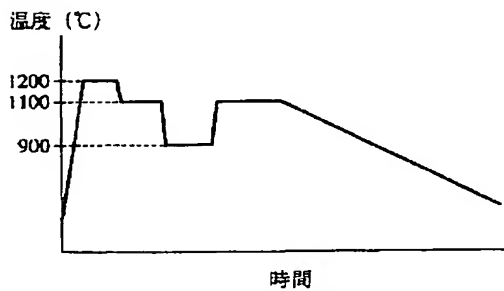
【図 1】



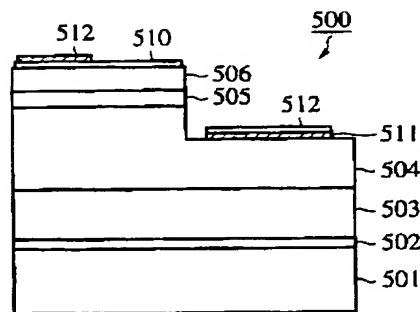
【図 2】



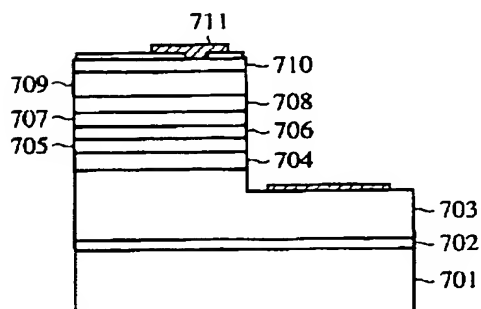
【図 3】



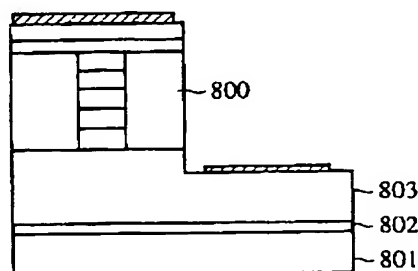
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【図 7】

